

METHYL METHACRYLATE-BASED RESIN COMPOSITION

Patent number: JP2000256527
Publication date: 2000-09-19
Inventor: YAMADA TAIJI; SAKAMOTO TAKASHI
Applicant: SUMITOMO CHEMICAL CO
Classification:
- **international:** C08F20/14; C08L33/12; C08F20/00; C08L33/00; (IPC1-7): C08L33/12; C08F20/14
- **europen:**
Application number: JP19990337575 19991129
Priority number(s): JP19990337575 19991129; JP19980339434 19981130

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2000256527

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a methyl methacrylate-based resin composition which is scarcely drawn down when heated and molded, and is especially suitable for the production of large moldings by an extrusion molding method, a blow- molding method or a foaming molding method.

SOLUTION: This methyl methacrylate-based resin composition comprises (A) 90-99 wt.% of a methyl methacrylate-based polymer which has a weight- average mol.wt. of 80,000-400,000 and has a branched structure wherein mol.wts. between branched points are 30,000-500,000 defined using a Z-average mol.wt., and (B) 10-1 wt.% of high mol.wt. methyl methacrylate-based polymer having a weight-average mol.wt. of 1,000,000-5,000,000.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-256527

(P2000-256527A)

(43)公開日 平成12年9月19日 (2000.9.19)

(51)Int.Cl.⁷

C 08 L 33/12

C 08 F 20/14

識別記号

F I

テ-マコ-ト(参考)

C 08 L 33/12

C 08 F 20/14

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全7頁)

(21)出願番号

特願平11-337575

(22)出願日

平成11年11月29日 (1999.11.29)

(31)優先権主張番号

特願平10-339434

(32)優先日

平成10年11月30日 (1998.11.30)

(33)優先権主張国

日本 (JP)

(71)出願人

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者

山田 泰司

愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学

工業株式会社内

(72)発明者

坂本 隆

愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学

工業株式会社内

(74)代理人

100093285

弁理士 久保山 隆 (外2名)

(54)【発明の名称】 メタクリル酸メチル系樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 加熱成形時のドローダウンが少なく、押出し成形、ブロー成形、発泡成形による特に大型成形品の製造に適したメタクリル酸メチル系樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 重量平均分子量が8万～40万で、Z平均分子量を用いて規定される分岐点間分子量が3万～50万である分岐構造を有するメタクリル酸メチル系重合体(A)が90～99重量%および重量平均分子量が100万～500万である高分子量メタクリル酸メチル系重合体(B)が10～1重量%とからなるメタクリル酸メチル系樹脂組成物。

下させる方法が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ポリテトラフルオロエチレンを添加する方法は、ドローダウンを低下させる効果を有するものの、大型ブロー成形に必要な溶融延伸時の張力は見込めず、その効果は不十分である。また、ポリテトラフルオロエチレンの屈折率がメタクリル酸メチル重合体と異なるため、アクリル樹脂の特徴の一つである透明性も失われてしまう。分岐構造を有するメタクリル酸メチル系重合体を用いる場合、流動性と溶融延伸時の張力は、通常の直鎖状メタクリル酸メチル系重合体に比べて高いアクリル樹脂が得られるが、パリソンの長さが40cmを超えるような大型ブロー成形にも使用可能なドローダウンが小さい樹脂ではなく、さらに大きな溶融延伸時のドローダウンの小さい樹脂が求められている。本発明は、溶融流動性を保ちながら、しかも大型ブロー成形や押出し発泡成形にも適用し得る溶融延伸時の張力が著しく改良された、すなわちドローダウンの少ないメタクリル酸メチル系樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、重量平均分子量が8万～40万で、Z平均分子量を用いて規定される分岐点間分子量が3万～50万である分岐構造を有するメタクリル酸メチル系重合体(A)が90～99重量%および重量平均分子量が100万～500万である高分子量メタクリル酸メチル系重合体(B)が10～1重量%とからなるメタクリル酸メチル系樹脂組成物。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明において用いられる分岐を有するメタクリル酸メチル系重合体および高分子量メタクリル酸メチル系重合体とは、その構成単位としてメタクリル酸メチルを50重量%以上、好ましくは70重量%以上含有するものであり、メタクリル酸メチル単位を50重量%以上含有する限りその一部がメタクリル酸メチルと共重合可能な単官能の不飽和单量体で置き換えたものであっても良い。該共重合可能な単官能不飽和单量体は該重合体中に1重量%以上含まれていることが好ましく、さらに好ましくは3重量%以上であり、3～20重量%の場合が特に好ましい。メタクリル酸メチルが50重量%未満では、いわゆるポリメタクリル酸メチルの特性である透明性、機械的強度が発現しにくい。

【0007】共重合可能な単官能不飽和单量体としては、例えば、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ベンジル等のメタクリル酸エステル類：アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル等のアクリル酸エステル類：

【特許請求の範囲】

【請求項1】重量平均分子量が8万～40万で、Z平均分子量を用いて規定される分岐点間分子量が3万～50万である分岐構造を有するメタクリル酸メチル系重合体(A)が90～99重量%および重量平均分子量が100万～500万である高分子量メタクリル酸メチル系重合体(B)が10～1重量%とからなるメタクリル酸メチル系樹脂組成物。

【請求項2】分岐構造を有するメタクリル酸メチル系重合体(A)が、その重合体のうち分子量30万以上のものの割合が、その重合体の還元粘度が0.7dl/g以下の時は、 $| [1.4 \times \text{該還元粘度値} - 6.8] |$ ～ $| [1.4 \times \text{該還元粘度値} + 11.2] |$ （重量%）であり、還元粘度が0.7以上の時は、 $| [4.0 \times \text{該還元粘度値} - 25] |$ ～ $| [4.0 \times \text{該還元粘度値} - 7] |$ （重量%）である請求項1記載のメタクリル酸メチル系樹脂組成物。

【請求項3】分岐構造を有するメタクリル酸メチル系重合体(A)が、メタクリル酸メチル、これと共重合可能な单官能单量体、多官能单量体、連鎖移動剤および重合開始剤を重合してなる請求項1または2記載のメタクリル酸メチル系樹脂組成物。

【請求項4】高分子量メタクリル酸メチル系重合体(B)が、メタクリル酸メチル、これと共重合可能な单官能单量体および重合開始剤を重合してなる請求項1記載のメタクリル酸メチル系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、加熱成形時のドローダウンが少ないメタクリル酸メチル系樹脂組成物に関する。この樹脂組成物は、押出し成形、ブロー成形、発泡成形による特に大型成形品の製造に適している。

【0002】

【従来の技術】メタクリル酸メチル系重合体は剛性があり、透明性に優れ、かつ耐候性にも優れることから、射出成形して、自動車のランプカバーやメーターカバー、眼鏡レンズ、導光体等の成形品や、さらに押出し成形して看板や鉄板等の押出し板として広く使用されている。一方、一般的のメタクリル酸メチル系重合体はブロー成形をした時に、溶融延伸された樹脂組成物の張力が低いため、垂れ下り（ドローダウン）が大きくなり、小さな成形品しか得られない。また、発泡成形は温度、成形圧力等限定された狭い範囲でしか成形ができない。従って、高い流動性を有すると共にドローダウンが小さい樹脂組成物が望まれている。

【0003】従来、成形時の加工特性を改良する方法として、特開平5-140411号公報にポリテトラフルオロエチレンを添加する方法が開示されている。また、特開平8-208746号公報には分岐構造を有するメタクリル酸メチル系重合体により溶融流動性を保持したまま、溶融延伸時の張力を増大させてドローダウンを低

10

20

30

40

50

アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸等の酸無水物：アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸モノグリセロール、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸モノグリセロール等のヒドロキシル基含有のエステル：アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドが挙げられる。さらにアクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類：メタクリル酸ジメチルアミノエチル等の窒素含有単量体：アリルグリシルエーテル、アクリル酸グリシル、メタクリル酸グリシル等のエポキシ基含有単量体：スチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン系単量体が挙げられる。

【0008】本発明の分岐構造を有するメタクリル酸メチル系重合体(A)はU.S.P. 5,726,268に開示されており、その重量平均分子量(M_w)は8万~40万である。好ましくは、15万~30万である。重量平均分子量(M_w)が8万未満であると該重合体の機械的強度や耐溶剤性が充分でなく、これと直鎖状メタクリル酸メチル系重合体とからなるメタクリル酸メチル系樹脂組成物から得られる成形品の強度や耐溶剤性も悪くなる。また40万を超えて高いと溶融流動性が低くなり過ぎて得られる樹脂組成物の成形性が低下する。

【0009】本発明の分岐構造を有するメタクリル酸メチル系重合体Aは、そのZ平均分子量(M_z)を用いて規定される分岐点間分子量(M_zb)が3万~50万のもの、好ましくは5万~20万のものである。分岐点間分子量(M_zb)が50万を超えると、得られる分岐構造を有する重合体の流動性に対する耐溶剤性への効果がなくなり、これと直鎖状メタクリル酸メチル系重合体Aからなるメタクリル酸メチル系樹脂組成物の耐溶剤性の効果もなくなる。一方核分岐点間分子量が3万未満の場合には、樹脂組成物から得られる成形品の機械的強度が劣ると共に成形品の外観も劣る。

【0010】ここで重量平均分子量(M_w)、Z平均分子量(M_z)とは、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)と示差屈折率計により求められる値である。この求め方は、例えば1984年度版、「高分子特性解析」(共立出版)24頁~55頁に記載されている。

【0011】分岐点間分子量とは、分岐構造を有するポリマーにおいて分岐点から次の分岐点までの分子量の平均値を意味し、Z平均分子量(M_z)を用いて規定される。この分岐点間分子量(M_zb)は、日本ゴム協会誌、第45巻、第2号、105~118頁「キャラクタリゼーション」の記載に基づき、下記【数1】、【数2】式より算出される。

【0012】

【数1】 $1/[\eta_1]/[\eta_2]^{1/6} = 1/(1+Bz/$

$6)^{0.5} + 4Bz/3\pi|^{-0.5}$

【0013】

【数2】 $Mzb = Mz/Bz$

【0014】上記【数1】において、 $[\eta_1]$ は、直鎖状メタクリル酸メチル重合体標準試料のGPC溶出時間に対する極限粘度と絶対分子量との積の関係を示す普遍較正曲線を用いて得られる測定対象の重合体の絶対分子量に対する極限粘度の関係を示す較正曲線において、分子量がM_zに対応する極限粘度である。 $[\eta_2]$ は、直鎖状メタクリル酸メチル重合体標準試料の絶対分子量に対する極限粘度の関係を示す較正曲線において、測定対象の重合体と同じ分子量M_zに対応する極限粘度である。B_zは、Z平均分子量M_zにおける分岐点の数である。

10

20

30

40

【0015】本発明における分岐構造を有するメタクリル酸メチル系重合体(A)は、その重合体のうち分子量30万以上のものの割合が、その重合体の還元粘度が0.7dl/g以下の時は、 $1/(14 \times \text{該還元粘度値} - 6.8) \sim [14 \times \text{該還元粘度値} + 11.2] / (\text{重量\%})$ であり、還元粘度が0.7dl/g以上の時は、 $1/(40 \times \text{該還元粘度値} - 2.5) \sim [40 \times \text{該還元粘度値} - 7] / (\text{重量\%})$ であることが好ましい。なお、本発明で表す重合体(A)の還元粘度とは、その測定する重合体(A)の溶液濃度が1g/dlでの値である。分岐構造を有するメタクリル酸メチル系重合体(A)の分子量30万以上の割合が上記の範囲内の場合には、分岐構造を有するメタクリル酸メチル系重合体(A)の流動性と耐溶剤性及び機械的強度のバランスに優れ、それに伴って、これを用いて得られる樹脂組成物の流動性と耐溶剤性及び機械的強度のバランスに優れている。

【0016】また本発明における分岐構造を有するメタクリル酸メチル系重合体(A)の架橋度は、ゲル分率(全重合体重量に対するアセトン不溶部分の重量%)で表して、通常3%以下、好ましくは1%以下、更に好ましくはほぼ0%である。

【0017】なお、熱可塑性樹脂の溶融延伸する際の張力は、その指標として、ダイスウェル比で表すことができる。該ダイスウェル比は、メルトインデクサを用いて230°C、3.8kg荷重の条件で、オリフィスの長さが8.0mm、オリフィスの径が2.09mmのオリフィスを使用してメルトフローレートを測定した時のストランド径をオリフィスの径で割った値で表すことができる。本発明の分岐構造を有するメタクリル酸メチル系重合体(A)のダイスウェル比は、1.2~2.5の値となる。なお、分岐構造を有さないメタクリル酸メチル系樹脂は、ジャーナルオブアブライドポリマー・サイエンス(J. Appl. Polym. Sci.) 29(1984), 3479~3490のFig. 9に記載されており、約1程度である。つまり、分岐構造を有するメタクリル酸メチル系重合体(A)のダイスウェル比

が大きく、溶融延伸する際の張力が大きいく、ドローダウンが小さいことが示される。しかしながら、ブロー成形等によって大型の成形品を得るために、未だ不十分である。

【0018】本発明の分岐構造を有するメタクリル酸メチル系重合体(A)は、前述の構成単位の単量体に、所定量の多官能単量体、更に連鎖移動剤及び重合開始剤を加えて重合することによって得られる。連鎖移動剤として多官能連鎖移動剤を、また重合開始剤として多官能開始剤を用いることができる。これら多官能性の構成単位となる成分の量は、メタクリル酸メチル等の単官能性単量体に対し、通常は0.02~1重量%である。

【0019】共重合可能な多官能単量体としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレン・リコリレジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等のエチレングリコールまたはそのオリゴマーの両末端水酸基をアクリル酸またはメタクリル酸でエステル化したもの；ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート等の2価のアルコールの水酸基をアクリル酸またはメタクリル酸でエステル化したもの；トリメチロールプロパン、ベンタエリスリトール等の多価アルコールまたはこれら多価アルコール誘導体をアクリル酸またはメタクリル酸でエステル化したもの；ジビニルベンゼン等のアルケニル基を2個以上有するアリール化合物等が挙げられる。

【0020】連鎖移動剤としては、メタクリル酸メチルの重合に用いられる周知のものを用いることができる。連鎖移動剤には、連鎖移動官能基を1つ有する単官能の連鎖移動剤および連鎖移動官能基を2つ以上有する多官能連鎖移動剤がある。単官能連鎖移動剤としては、アルキルメルカプタン類、チオグリコール酸エステル類等が挙げられ、多官能連鎖移動剤としては、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ベンタエリスリトール、ジベンタエリスリトール、トリベンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコール水酸基をチオグリコール酸または3-メルカプトプロピオン酸でエステル化したものが挙げられる。

【0021】分岐構造を有するメタクリル酸メチル系重合体Aの重合に使用する連鎖移動剤の量は、該単官能単量体1モル当たり、通常は 5×10^{-5} モル~ 5×10^{-3} モルであり、共重合可能な多官能単量体の量は該単官能単量体1モル当たり、通常はその官能基数が 1×10^{-5} ~ $|$ 該連鎖移動剤(モル) $-2.5 \times 10^{-4}|$ 当量となる範囲である。

【0022】分岐構造を有するメタクリル酸メチル系重合体Aの重量平均分子量は、一般に主として用いられる

該多官能単量体の濃度、連鎖移動剤の濃度及びラジカル開始剤の濃度に支配される。重量平均分子量の調整は、該多官能単量体濃度が高い程重量平均分子量は大きくなり、逆に連鎖移動剤濃度が高い程小さくなることを考慮して、該多官能単量体の上記濃度範囲内及び連鎖移動剤の濃度の範囲内で適宜変更することで行う。

【0023】分岐点間分子量は、主として、該多官能単量体濃度によって調整できる。該多官能単量体濃度が高い程、分岐点間分子量は小さくなる。また、連鎖移動剤については、多官能連鎖移動剤を用いた場合の方が同量の単官能連鎖移動剤を使用した場合に比べ分岐点間分子量は小さくなる傾向にある。分子量30万以上の割合は、多官能単量体の濃度が高い種多くなる。

【0024】重合開始剤には1分子中に1対のラジカルを発生させる単官能重合開始剤および2対以上のラジカルを発生させる多官能重合開始剤とがある。塊状重合法のように重合率45~60重量%で重合を終了する場合には、3官能以上の多官能重合開始剤を使用すると多官能単量体のみによる分岐に比べ、多官能単量体による未反応ビニル基の量を低減することができる。例えば3官能開始剤としてはトリス-(t-ブチルパーキシ)トリアジン、4官能重合開始剤としては、2,2-ビス(4,4-ジ-*t*-ブチルバーオキシシクロヘキシル)プロパンを挙げることができる。多官能重合開始剤を用いる場合は、前記した多官能構成単位としての一部または全部に入れ替えることができる。

【0025】重合開始剤の使用量は、重合方法に応じた周知の適量でよく、単量体または単量体混合物100重量部に対して通常、0.001~1重量部程度、好ましくは0.01~0.7重量部である。なお、重合開始剤の量が多い程、重量平均分子量が小さくなるのは、周知の一般的なメタクリル酸メチル系重合体と同様である。

【0026】本発明における分岐構造を有するメタクリル酸メチル系重合体(A)を得る方法としては、工業的にアクリル樹脂を製造する周知の重合方法、例えば懸濁重合法、塊状重合法、乳化重合法が適応できる。懸濁重合法における分岐構造を有するメタクリル酸メチル系重合体(A)の反応条件としては、例えば、反応温度は通常、60~90℃程度、反応時間は反応温度にもよるが、例えば、反応温度70~85℃程度であれば1~1.5時間でピークとなる。ピーク後さらに100~110℃程度に昇温し10~30分程度この範囲の温度を維持して反応を完結させる。また反応は、窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性気体雰囲気下に行なうことがゲル分率を低くする上で好ましい。

【0027】本発明の樹脂組成物における高分子量メタクリル酸メチル系重合体(B)は、重量平均分子量M_wが100万~500万、好ましくは150万~450万である。重量平均分子量M_wが100万未満であると得られる本発明の樹脂組成物をブロー成形する際十分な張

力が得られず、ドローダウンの低下が認められない。また、押出し発泡成形をする場合にも、発泡の条件は、温度、成形圧力など限定された条件でしか発泡体を得る事ができない。また500万を超えると溶融流動性が低くなり溶融成形性が低下する。

【0028】この高分子量メタクリル酸メチル系重合体(B)は、メタクリル酸メチル、またはメタクリル酸メチルと前述した共重合可能な单官能不饱和单量体を周知の重合方法、例えば懸濁重合法、塊状重合法、乳化重合法で重合することによって製造される。この際に連鎖移動剤を殆ど使用することなく重合することによって高分子量の重合体を得ることができる。

【0029】本発明のメタクリル酸メチル系重合体組成物を得る方法は、周知の熱可塑性樹脂の混合方法を用いることができる。例えば、各成分を一旦溶融混練する方法があり、該溶融混練は一般的に使用される一軸または二軸の押出し機、各種のニーダー等の混練装置を用い、ペレット状にする方法がある。また最終製品を溶融加工する際に、各成分を混合する方法がある。また、まず高分子量重合体を製造するための单量体混合物を重合し、残りの单量体中に多官能構成単位となる成分および連鎖移動剤を添加して分岐状の重合体を得る方法がある。また、予め製造した高分子量重合体を分岐状の重合体を製造するための单量体混合物に溶解したのち重合する方法がある。

【0030】本発明においてメタクリル酸メチル系樹脂組成物中の分岐構造を有するメタクリル酸メチル系重合体(A)と高分子量メタクリル酸メチル系重合体(B)との割合は、分岐構造を有するメタクリル酸メチル系重合体(A)が約90～約99重量%、好ましくは約91～約98重量%、および高分子量メタクリル酸メチル系重合体が約10～約1重量%、好ましくは約9～約2重量%である。高分子量メタクリル酸系重合体(B)が約10重量%を超えると組成物の溶融流動性が低下し、1重量%未満では溶融延伸時のドローダウンの低下が不十分である。

【0031】本発明の樹脂組成物は、必要に応じて離型剤、紫外線吸収剤、着色剤、酸化防止剤、熱安定剤、可塑剤、充填剤、染料、顔料、光拡散材等の一般的なアクリル樹脂に添加できる各種添加剤を混在させても何ら問題はなく、その混練の際、あるいは各重合体の重合中に添加することができる。更に本発明の効果を損ねない範囲内において、本発明のメタクリル酸メチル系樹脂組成物以外の耐衝撃性アクリル系樹脂、例えば微少なゴム系重合体を含有したアクリル樹脂や、ゴム系重合体単体を混合してもよい。

【0032】本発明において、ドローダウンの評価は次のようにして行われる。樹脂ペレットを85℃で4時間乾燥し、キャビログラフ((株)東洋精機製)を用い、樹脂温度230℃、押出速度0.3g/sで径2mmφ

のオリフィスより大気中、下方に溶融押出し、樹脂を長さ50cmのストランド状に押出し後、押出しをストップした後のストランドの長さの経過時間変化を測定する。ストランドが10%伸びる時間が0～5秒の樹脂は、大型の成形品の製造は困難であり、5秒を超える、好ましくは10秒を超える樹脂が大型の成形品の製造を可能にする。

【0033】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、耐溶剤性に優れ、高い流動性を有し、プロー成形時のドローダウンが小さく、大型の成形品の成形に用いることができる。また、この樹脂組成物を押出し機で成形する際、シーティングする時のメルトダウンが軽減され、押出し加工特性が良好である。できたシート等を加熱成形する場合には偏肉の少ない良好な製品を得ることができる。また、インジェクションプロー成形やダイレクトプロー成形の成形条件範囲が広くなり、できた成形品の偏肉が軽減される。さらに、大型のプロー成形が可能になった事により、これまでアクリル樹脂で成形できなかった、大型ボトル、大型看板、照明カバー、自動車部品のバーツ、バスタブ周辺材料、家電製品材料等のアクリル樹脂の意匠性や耐溶剤性や耐候性、あるいは表面硬度を生かした材料への展開が可能になる。さらに従来のメタクリル樹脂では満足できる発泡体が得られていないのに対し、発泡成形時のガス抜けが少ない高発泡倍率の発泡体を得ることができる。

【0034】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。なお、実施例中の評価は次のような方法を用いて行った。

(1) MFR: JIS K7210に準拠し、230℃、3.8kg荷重、10分で測定した(g/10分)。

(2) ダイスウェル比: 上記MFRを測定した際のストランド径をオリフィスの径2.09mmで割った値。

(3) 還元粘度: JIS Z8803に準拠し、重合体(A)の還元粘度は1g/dlの濃度で、また重合体(B)の還元粘度は0.1g/dlの濃度での値であり、クロロホルム溶液、25℃で測定し求めた(d1/g)。

(4) 重量平均分子量(Mw)及びZ平均分子量(Mz): 示差屈折率計及び粘度計付きゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(Waters社製GPC150-CV)を用い、標準メタクリル酸メチル重合体の(分子量-溶出時間)較正曲線から求めた。

(5) 分岐点間分子量(Mzb): 上記較正曲線および標準メタクリル酸メチル重合体のGPC溶出時間に対する極限粘度の関係を示す較正曲線とから絶対分子量に対する極限粘度の関係を示す較正曲線を求め、この較正曲線を用いて分子量Mz値に対応する極限粘度[ηz]を

求めた。次に標準メタクリル酸メチル重合体の溶出時間に対する絶対分子量と極限粘度との積の関係を示す普遍較正曲線を用いて、測定対象の重合体の絶対分子量に対する極限粘度の関係を示す較正曲線を求め、この較正曲線を用いて分子量M_z値に対応する極限粘度[η₁]を求めた。[η₁]および[η₂]を用いて前述の【数1】からB_zを求め、次いで前述の【数2】からM_zbを算出した。

(6) ドローダウンの評価：樹脂ペレットを85℃で4時間乾燥し、キャビログラフ（（株）東洋精機製）を用い、樹脂温度230℃、押出速度0.3g/sで径2mmのオリフィスより大気中、下方に溶融押出し、樹脂を長さ50cmのストランド状に押出し後、押出しをストップした後のストランドの長さの経過時間変化を測定しドローダウンの評価をした。評価はストランドが10%伸びる時間が、0から5秒までを×、5秒を超えて10秒までを△、10秒を超えるものを○で表した。

【0035】実施例で用いた各種単量体、連鎖移動剤の略称は、以下の通り。

MMA：メタクリル酸メチル

*MA：アクリル酸メチル

BA：アクリル酸ブチル

HDA：1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート

LRSH：ラウリルメルカプタン

DDSH：n-ドデシルメルカプタン

LRPO：ラウロイルバーオキサイド

DBSN：ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

【0036】参考例1「分岐構造を有するメタクリル酸メチル系重合体（A）の製造」

10 SUS製オートクレープにメタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、ラウロイルバーオキサイド、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレートおよびラウリルメルカプタンを表1に示す量、イオン交換水200重量部、ポリメタクリル酸ナトリウム1重量部を入れて混合し、加熱昇温して、80℃で重合を開始し、90分経過後さらに100℃で60分重合させた。重合後、洗浄、脱水、乾燥を行い、ビーズ状重合体（A1）を得た。得られた重合体を評価した。評価結果を表1に示す。

【0037】

【表1】

参考例 (重合体A)		1 (A1)
モノマー組成物 (重量部)	MMA	89.5
	MA	10.5
	LRPO	0.3
	LRSH	0.41
	HDA	0.1
評価結果	重量平均分子量 (×10 ³)	155
	還元粘度 (dl/g)	0.73
	分岐点間分子量 (×10 ⁴)	13
	分子量30万以上の割合 (wt. %)	9.4
	好ましい範囲の割合の上限 (wt. %)	22.2
	好ましい範囲の割合の下限 (wt. %)	4.2
	MFR (g/10分)	7.5
	ダイスウェル比	1.5

【0038】参考例2～4「高分子量メタクリル酸メチル系重合体（B）の製造」

メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチルあるいはアクリル酸メチル、およびラウリルメルカプタン溶液と、炭酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムおよびイオン交換水100重量部の水溶液とを表2に示す割合で混合し、加熱して、40℃で過硫酸カリウム水溶液を添加し、83℃で3時間重合させた。重合後、フリーズドライ法により乾燥を行い、ビーズ状重合体を得た。得られた重合体を評価した。評価結果を表2に示す（B1, B2）。また、メタクリル酸メチル、アクリル

酸メチル、ラウロイルバーオキサイドおよびラウリルメルカプタンを表2に示す量、イオン交換水200重量部、ポリメタクリル酸ナトリウム1重量部を入れて混合し、加熱昇温して、80℃で重合を開始し、90分経過後さらに100℃で60分重合させた。重合後、洗浄、脱水、乾燥を行い、ビーズ状重合体を得た。得られた重合体を評価した。評価結果を表2に示す（B3, B4）。

【0039】

【表2】

11

12

参考例 (重合体B)		2 B 1	3 B 2	4 B 3	5 B 4
モノマー 組成物 (重量部)	MMA	90	80	70	90
	BA	10	20	30	—
	MA	—	—	—	10
	LR SH	0.01	—	—	0.38
	DB SN	0.45	0.45	—	—
	炭酸ナトリウム	0.04	0.04	—	—
	過硫酸カリウム	0.003	—	—	—
	LR PO	—	—	0.05	0.3
評価結果	重量平均分子量 ($\times 10^4$)	214	340	201	10
	還元粘度 (dl/g)	6.89	10.8	6.42	0.59

【0040】実施例1～4、比較例1～3

参考例1で作製した分岐構造を有するメタクリル酸メチル重合体(A)と参考例2～4で作成した高分子量メタクリル酸メチル系重合体(B)を表3に示す配合割合で、ミキサーを用いて均一にドライブレンドした後、30mmの2軸混練押出機を用いて、シリンダー温度25*

* 0℃で溶融混練しペレット化した、得られたペレットを用いてドローダウン等のを評価した。評価結果を表3に示す。

【0041】

【表3】

	重合体 A	重合体 B				MFR	ドローダ ウン	ストラン ドの外観
		A 1	B 1	B 2	B 3	B 4		
比較例1	100	—	—	—	—	7.5	×	良好
実施例1	95	5	—	—	—	3.6	○	良好
実施例2	95	—	5	—	—	3.9	○	良好
実施例3	95	—	—	5	—	5.2	△	良好
実施例4	90	—	8	—	—	2.6	○	良好
比較例2	85	—	15	—	—	1.0	○	不良*1
比較例3	96	—	—	—	5	7.6	×	良好

* 1 : メルトフランチャーの発生による不良を意味する。